Über die Einwirkung von Brom auf Furfurol und 5-Methyl-furfurol

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von

WALTER SCHNEIDER
aus Dramburg (Pommern)

1939

Buchdruckerei Albert Becht, Tübingen, Hirschgasse 16

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard Karls-Universität zu Tübingen

Dekan: Professor Dr. Hennig

Berichterstatter: Professor Dr. Kliegl

Tag der mündlichen Prüfung: 17. November 1938

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. A. Kliegl,

auf dessen Anregung diese Arbeit unternommen wurde, danke ich aufs herzlichste für seine vielseitige Unterstützung und Förderung, die er mir jederzeit und vor allem bei der Ausführung dieser Arbeit zuteil werden ließ.

Gleichzeitig erlaube ich mir dem Vorstand des Chemischen Instituts

Herrn Professor Dr. W. Schlenk

für das mir entgegengebrachte Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Allgemeiner Teil	7
Versuchsteil	19
Einwirkung von Brom auf 5-Methyl-furfurol in wäßriger Lösung	19
α-Angelicalacton und Derivate	20
(5-Methyl-furfuryliden)-angelicalacton	22
1-Anilido-3-oxy-6-methyl-2-pyridon	24
Base $C_{17}H_{14}N_4$ aus Furfurol, Bromwasser und Phenylhydrazin .	25
1,5-Di-(methylphenylhydrazono)-4-keto-△2,3-penten (?) . .	26
Bromierung von 2,3-Dioxy-pyridin	28
2-Oxy-3-nitro-5-brom-pyridin	28
2-Oxy-3-amino-5-brom-pyridin	29

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549608_0038

Allgemeiner Teil.

Die Einwirkung von Brom auf Furfurol bei Gegenwart von Wasser hat erstmals Simonis[1]) vorgenommen und ist dabei zur Mucobromsäure (Dibrom-maleinaldehydsäure) gelangt. Im Jahre 1921 begann dann Walz[2]) die Einwirkung von Brom auf wäßrige Furfurollösung unter viel gelinderen Bedingungen zu studieren. Während er und seine Nachfolger[3])[4]) die Aufmerksamkeit auf die entstehenden Produkte und den Reaktionsverlauf richteten, wurden von anderer Seite[5]) Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Furfurol ausgearbeitet, denen die gleiche Reaktion zugrunde liegt. In die Nahrungsmittelchemie, wo die quantitative Erfassung des Furfurols bei der Bestimmung der Pentosen in Futtermitteln eine große Rolle spielt, haben aber diese Methoden keinen Eingang gefunden. Endlich muß noch erwähnt werden, daß Gilman[6]) bei der Einwirkung von Brom auf Furfurol-diacetat in Schwefelkohlenstofflösung 5-Brom-furfurol erhielt, und Weng[7]) durch Bromieren von Furfurol in Aether zu einem nicht isolierbaren sauren, wasserlöslichen Produkt gelangt ist, das bei der Einwirkung von Ammoniak ein 2,3-Dioxy-?-brom-pyridin lieferte.

Walz gelang es bei seiner Arbeitsweise drei Reaktionsprodukte nachzuweisen. Zwar konnte er sie wegen ihrer großen Wasserlöslichkeit und Labilität nicht unmittelbar, aber doch als Kondensationsprodukte mit Phenylhydrazin fassen. Das eine dieser Produkte ist von Walz[2]) und Weng[4]) als 1-Anilido-3-oxy-2-pyridon (I) sichergestellt

1) B. 32, 2084 [1899].

2) „Dioxy-pyridin aus Furfurol", Diss. Tübingen 1924.

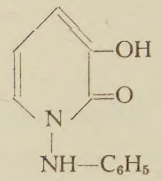
3) F. Teller, „Ueber die Aufspaltung des Furfurols durch Brom und Chlor und die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Spaltprodukte", Diss. Tübingen 1924.

4) F. Weng, „Ueber die Konstitution des Dioxy-pyridin von Kudernatsch ....", Diss. Tübingen 1932.

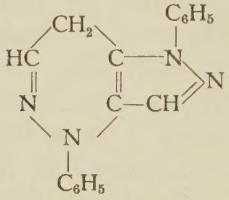
5) Die chemische Analyse Bd. XXXIII, S. 85. Shuiku Sasaki, Bull. agricult. chem. Soc. Japan 6, 42—43 [1930].

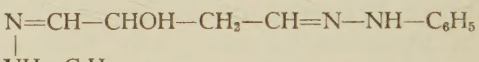
6) Gilmann und Whright, Ann. chem. Soc. 52, 1170 [1930].

7) Diss. S. 23.

I. 

Als zweites Produkt fiel ein schwerlösliches bromwasserstoffsaures Salz von der Zusammensetzung $C_{17}H_{11}N_1$-HBr. an, dessen Konstitution trotz vieler Bemühungen von Teller nicht aufgeklärt werden konnte. Die von Weng[8]) vorgeschlagene Formel (II) bedarf noch des Beweises, der auch mir nicht geglückt ist. Den dritten Körper endlich glaubte Teller[3]) für das Diphenylhydrazon des Aepfelsäure-dialdehyds (III) ansprechen zu können:

I. 

III. 

Als primäre Reaktionsprodukte kämen demnach in Betracht:

Ia $OHC—CH_2—CHOH—CO—CHO$
IIa $OHC—CH_2—CHOH—CHOH—COOH$
IIIa $OHC—CH_2—CHOH—CHO$

Es ist unverkennbar, daß bei der Aufstellung dieser Formeln der Wunsch, die drei Stoffe in genetische Beziehung zueinander zu bringen, eine Rolle gespielt hat. Die Konstitutionsdeutung der Substanz IIIa als Aepfelsäure-dialdehyd schien zwar dadurch gut gestützt zu sein, daß es gelang, ein Mol Phenylisocyanat an das „Diphenylhydrazon" zu addieren und eine Monoacetylverbindung des Hydrazons darzustellen, was beides für das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in der Molekel sprechen konnte. Jedoch glückte es weder bei der Spaltung des „Hydrazons", den Aldehyd in Substanz zu erhalten, noch durch Oxydation des amorphen Spaltproduktes zur Aepfelsäure zu gelangen.

8) Diss. S. 11.

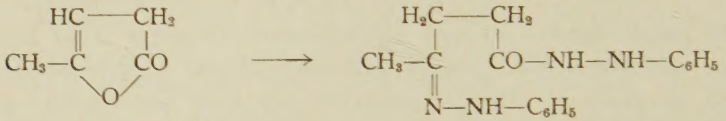
So waren Zweifel an der Teller'schen Konstitutionsdeutung entstanden; es wurde mir deshalb die Aufgabe gestellt, hier Klärung zu schaffen. Zwei Wege schienen dazu gangbar: Die weitere Untersuchung des „Diphenylhydrazons" oder aber die Bearbeitung eines Analogiefalles. Ich habe den zweiten Weg eingeschlagen, indem ich die Einwirkung von Brom auf 5-Methyl-furfurol (IV, S. 10 u. 14) untersuchte, und habe dabei durchaus einen glücklichen Griff getan, weil hier das dem vermeintlichen „Aepfelsäure-dialdehyd" entsprechende Produkt in größerer Menge entsteht und auch unmittelbar gefaßt werden kann.

Die Bromierung von 5-Methyl-furfurol, das bei einiger Uebung nach den Vorschriften von Fischer[9]) und Fenton[10]) leicht in größerer Menge erhalten werden kann, verläuft äußerlich betrachtet in gleicher Weise wie die Bromierung von Furfurol. Ein wesentlicher Unterschied besteht aber darin, daß sich hier der wäßrigen Lösung mit Aether größere Mengen Reaktionsprodukt entziehen lassen. Der Abdampfrückstand des Aethers ließ sich im Vakuum teilweise destillieren und lieferte drei Fraktionen, von denen die erste aus Ameisensäure bestand und die zweite beim Abkühlen in Eiswasser kristallinisch erstarrte (Zusammensetzung $C_5H_6O_2$, F. P. 18,5—19°), während die dritte Fraktion flüssig blieb. Die Vermutung, daß in der kristallisierten Substanz das noch unbekannte Acetyl-acrolein vorliege, wurde dadurch verstärkt, daß es gelang, aus dem Destillationsrückstand eine kleine Menge Acetyl-acrylsäure (V, S. 14) zu isolieren. Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf das vermeintliche Acetyl-acrolein verlief aber nicht der Erwartung entsprechend. Der Körper reagierte zwar mit zwei Mol Phenylhydrazin, dabei wurde aber nur ein Mol Wasser abgespalten, was mit der Acetyl-acroleinformel nicht in Einklang zu bringen war. Auch glückte es nicht, durch Oxydation mit Silberoxyd zur Acetyl-acrylsäure zu gelangen.

Bei einer Durchsicht der Literatur fiel mir auf, daß das sogenannte α-Angelicalacton (Lacton der γ-Oxy-△ β, γ-pentensäure

9) E. Fischer, H. v. Neyman B. 47, 974 [1914].
10) Fenton, Gostling Soc. 79, 811 [1901].

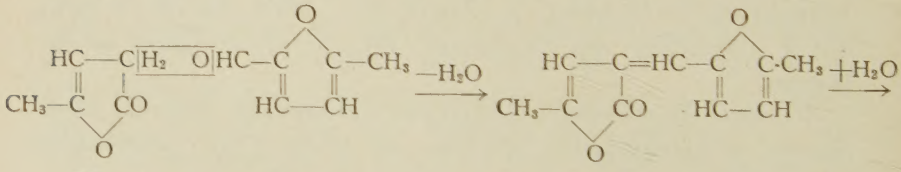
(VI)) den gleichen Schmelzpunkt und auch sonst ähnliche Eigenschaften zeigt, wie die fragliche Substanz. Der unmittelbare Vergleich mit diesem aus Lävulinsäure[11]) hergestellten Lacton ergab in der Tat Identität. Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf das α-Angelicalacton erfolgt unter Aufspaltung des Lactonringes (VII), wie nachstehend formuliert ist:



VI. VII.

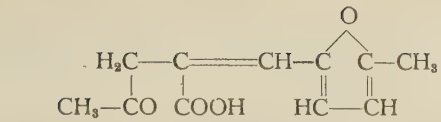
Durch dieses Ergebnis wurden sogleich die auffallenden Beobachtungen erklärt, die bei der Bearbeitung der flüssig bleibenden höher siedenden Fraktion gemacht worden waren: Bei dem Versuch, diese Fraktion mittels Alkali oder Ammoniak zu entsäuern, bildete sich nämlich in stark wechselnden Mengen eine gelbe kristallisierte Substanz (VIII) (Zusammensetzung $C_{11}H_{10}O_3$, F. P. 112—113°), die Lactoncharakter aufwies und in gleicher Weise wie α-Angelicalacton mit zwei Mol Phenylhydrazin unter Abspaltung von ein Mol Wasser reagierte. Mit Alkalilauge erhitzt verwandelte sie sich unter Addition von Alkalihydroxyd in das Salz einer farblosen Säure (IX) (Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_3$, F. P. 167—168°).

Das α-Angelicalacton enthält eine reaktionsfähige Methylengruppe, die befähigt ist, sich mit Aldehyden und Ketonen zu kondensieren. Das hat bereits Thiele[12]) festgestellt. Nun zeigte sich, daß der flüssige Destillationsanteil nur aus einem Gemisch von Angelicalacton (VI) und unverändertem Methyl-furfurol (IV) bestand, die unter der Einwirkung von Alkali oder Ammoniak miteinander reagierten (VIII):

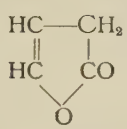


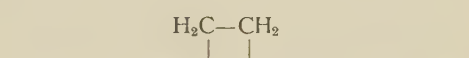
VI. IV. VIII.

11) L. Wolff A. 229, 249 [1885].
12) J. Thiele, R. Tischbein, E. Lossow A. 319, 180 [1901].

IX. 

Nach diesem Ergebnis bei der Bromierung von 5-Methyl-furfurol lag der Verdacht sehr nahe, daß der nur in kleiner Menge in wäßriger Lösung erhaltene vermeintliche „Aepfelsäure-dialdehyd" nichts anderes sei, als das dem α-Angelicalacton entsprechende γ-Oxy-isocrotonsäure-lacton (X). Dieses ist bereits von J. W. E. Glattfeld und Mitarbeitern [13]) gewonnen worden, ja sogar die Einwirkung von Phenylhydrazin auf diesen Körper wurde von ihnen vorgenommen, ohne daß es ihnen gelang, die Reaktion zu deuten. Der in der Literatur für dieses Kondensationsprodukt, das jetzt als γ-Phenylhydrazono-buttersäure-phenylhydrazid (XI) definiert werden kann, angegebene Schmelzpunkt von 183° stimmt mit dem von Teller gefundenen von 180° annähernd überein.

X. 

XI. 

Der Vergleich des nach Glattfeld hergestellten Hydrazinderivates des Oxy-isocrotonsäure-lactons mit dem „Diphenylhydrazon des Aepfelsäure-dialdehyds" von Teller ergab Identität [14]). Damit ist auch die Konstitution des Reaktionsproduktes III und IIIa geklärt.

Im Gegensatz hierzu habe ich mit meinen Bemühungen um die Aufklärung der Konstitution des Körpers II nicht mehr Glück gehabt als Teller. Es wurde zwar eine wesentliche Verbesserung der Gewinnung der freien Base aus dem bromwasserstoffsauren Salz auf Grund der Beobachtung gefunden, daß

13) Am. chem. Soc. 53, 3164 [1931].

14) Die Ansicht von Walz (Diss. S. 4) und Teller (Diss. S. 4), daß die Ameisensäureabspaltung und somit auch die Lactonbildung erst beim Erhitzen der wäßrigen Lösung (Wasserdampfdestillation) erfolge, ist irrig. Durch häufiges Ausäthern der bromierten, mit Natriumsulfat gesättigten, nicht erhitzten Furfurollösung konnte dieser immerhin so viel Lacton entzogen werden, daß es gelang, in dem sehr geringen Rückstand, der beim Abdestillieren des Aethers verblieb, mit essigsaurem Phenylhydrazin das Oxy-isocrotonsäure-lacton nachzuweisen.

sich durch Behandlung des Bromides mit salzsaurer Zinnchlorürlösung eine gut kristallisierende Doppelverbindung von Zinnchlorür mit dem Chlorhydrat der Base gewinnen läßt. Aus dieser kann man die Base viel besser und reiner erhalten als aus dem Bromid nach dem sehr unbefriedigenden Verfahren von Teller. Jedoch gelang es nicht, durch Abbau der Base zu irgendwelchen Produkten zu gelangen, die Schlüsse auf ihre Konstitution gestatten.

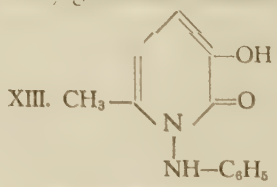
Teller hatte auf die bromierte Furfurollösung an Stelle von Phenylhydrazin auch unsymmetrisches Methyl-phenyl-hydrazin einwirken lassen und dabei eine Substanz erhalten, der er auf Grund seiner Analyse die Zusammensetzung $C_{18}H_{18}ON_4$ (F. P. 169—170°) zusprach. Der Zweck dieses Versuches war, den Nachweis zu erbringen, daß zur Bildung der Base $C_{17}H_{14}N_4$ sämtliche an den Stickstoffatomen der Phenylhydrazinmolekeln vorhandenen Wasserstoffatome erforderlich sind. In der Tat wurde mit unsymmetrischem Methyl-phenylhydrazin eine dem Phenylhydrazinprodukt nicht analoge sauerstoffhaltige Substanz erhalten, die aber nach meiner Analyse die Zusammensetzung $C_{19}H_{20}ON_4$ aufweist. Ich vermute darin das Di-(methylphenylhydrazon) des ungesättigten Ketodialdehyds XII, der an Stelle von Ia zu setzen wäre:

XII. OHC-CH=CH-CO-CHO

Der Beweis dafür konnte leider nicht erbracht werden. Bei der Spaltung mit Salzsäure ließ sich als Spaltprodukt nur Methylphenylhydrazin und bei der katalytischen Hydrierung nur Methyl-anilin fassen.

α-Angelicalacton und Acetyl-acrylsäure sind nicht die einzigen Produkte, die bei der Einwirkung von Brom auf 5-Methyl-furfurollösung entstehen. Fügt man zu der bromierten Lösung essigsaures Phenylhydrazin, so entsteht eine Fällung, aus der sich durch Ausziehen mit Alkalilauge beträchtliche Mengen 1-Anilido-3-oxy-6-methyl-2-pyridon (XIII) gewinnen lassen:

XIII.



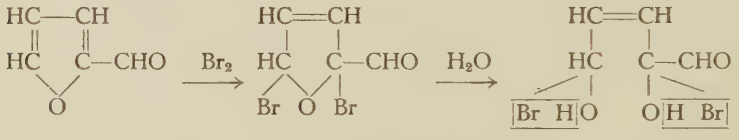
Theoretisch bestehen für den Angriff des Furfurols durch Brom zwei Möglichkeiten: Entweder erfolgt der Angriff an der Aldehydgruppe, oder es tritt Addition von Brom an den Furanring ein. Letztere kann in 2,5-, 2,3- und 4,5-Stellung vor sich gehen. Im ersteren Fall würde zunächst die Aldehyd- zur Carboxylgruppe oxydiert; man müßte daher zum gleichen Ergebnis kommen, wenn man auf Brenzschleimsäure unter entsprechenden Bedingungen Bromwasserstoffsäure einwirken ließe. Ein diesbezüglicher Versuch ist bereits mit vollkommen negativem Ergebnis von Walz angestellt worden. Auch ich habe mich davon überzeugt, daß verdünnte Bromwasserstoffsäure unter den hier in Betracht kommenden Bedingungen auf Brenzschleimsäure nicht einwirkt.

Bezüglich der drei Möglichkeiten der Bromaddition an den Furanring mußten sich Walz und Weng schließlich für die 2,3-Addition entschließen, um die Entstehung des „Aepfelsäuredialdehyds" zu erklären. Dabei ist aber sehr auffällig, daß das in 3-Stellung befindliche Brom sofort unter Einwirkung von Wasser bei Zimmertemperatur gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht werden soll. Nachdem nun erkannt ist, daß das als „Aepfelsäure-dialdehyd" angesprochene Produkt das Oxy-isocrotonsäure-lacton ist, wird der Grund, der seinerzeit für die 2,3-Addition sprach, hinfällig und der oben gemachte Einwand gewinnt so an Gewicht, daß auch die 2,3- und ebenso die 4,5-Addition aus der Betrachtung ausscheiden muß. Es bleibt somit als letzte Möglichkeit die 2,5-Addition übrig, für die auch die Arbeiten von Gilman und Wright über die Bromierung von Furfurol-diacetat [15]) und Furfuryl-acrylsäureester [16]) sprechen. Gilman konnte in einem Fall feststellen, daß bei tiefer Temperatur primär ein Dibrom-additionsprodukt entsteht, das aber leicht unter Bromwasserstoffabspaltung in ein 5-Brom-substitutionsprodukt übergeht. Die Annahme von Gilman, daß die Bromaddition in 2,5-Stellung erfolge, hat viel Wahrscheinlichkeit für sich, wenn auch der exakte Beweis dafür nicht erbracht werden konnte.

Durch die 2,5-Addition läßt sich aber nur die Entstehung von XII erklären. Die Bildung des Pyridonderivates und der Ameisen-

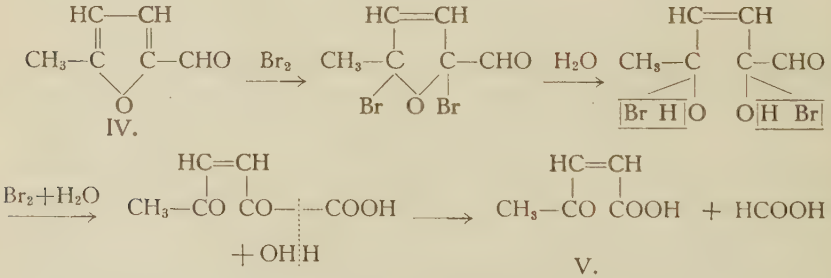
15) Am. chem. Soc. 52, 1170 [1930].
16) Am. chem. Soz. 52, 3349 [1930].

säure neben Oxy-isocrotonsäure-lacton setzt voraus, daß im Laufe der Reaktionen aus der Aldehydgruppe ein Carboxyl wird. Walz und Weng, von dem Gedanken eingenommen, daß Furfurol von Brom in einheitlicher Reaktion umgewandelt werde, und daß alle drei Stoffe in genetischem Zusammenhang stehen, versuchten die Bildung der Carboxylgruppe durch eine intramolekulare Cannizzarosche Reaktion zu erklären. Dagegen komme ich durch meine Versuche zu dem Ergebnis, daß die Entstehung der drei Substanzen nicht auf einen gemeinsamen Nenner zu bringen ist. Zum Teil erfolgt 2,5-Addition, die zu dem ungesättigten Keto-dialdehyd XII führt



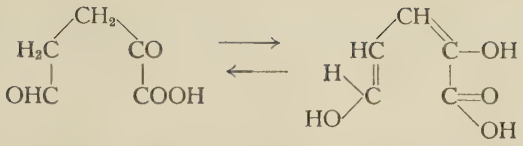
XII.

und die beim 5-Methyl-furfurol (IV) die Veranlassung zur Bildung der Acetyl-acrylsäure (V) gibt:

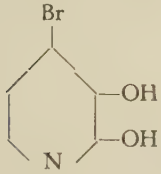


IV. V.

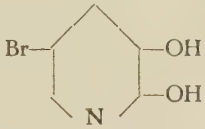
Andererseits muß doch auch ein Angriff des Broms an der Aldehydgruppe stattfinden. Da aber eine Bildung von Brenzschleimsäure, wie das Experiment zeigt, nicht erfolgt, so bin ich zu der Annahme genötigt, daß es Zwischenprodukte zwischen Furfurol und Brenzschleimsäure sind, die die Veranlassung zur Bildung des Lactons und des 2-Keto-glutarsäure-halbaldehyds (XIV) geben, der nunmehr als Vorprodukt des Pyridonderivates an Stelle von IIa zu setzen ist:

XIV. 

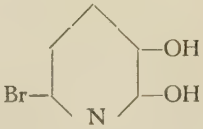
In der Hoffnung, besseren Einblick in den Reaktionsmechanismus zu erhalten, habe ich die Untersuchung des von Weng[5]) durch Bromierung von Furfurol in ätherischer Lösung erhaltenen Pyridinderivates aufgenommen, allerdings ohne damit mein Ziel zu erreichen. Es kommen für die Weng'sche Verbindung drei Formeln in Betracht:



XV.



XVI.



XVII.

Weng glaubte die Formel XVI (Brom in β-Stellung) auf Grund folgender Beobachtungen ausschließen zu können:

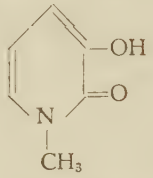
1. Dioxy-pyridin läßt sich in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat methylieren. Das Methylierungsprodukt ist nicht identisch mit dem von Walz[17]) gewonnenen 3-Methoxy-2-oxy-pridin. Weng[18]) denkt allerdings daran, „daß das 2,3-Dioxy-pyridin als Pyridon am Stickstoff methyliert" werden könnte, glaubt aber diese Möglichkeit „im Hinblick auf die gewählten Versuchsbedingungen" vernachlässigen zu können. Er spricht demnach das Methylierungsprodukt für 2-Methoxy-3-oxy-pyridin und den unter gleichen Bedingungen erhältlichen Körper aus Brom-dioxy-pyridin als 2-Methoxy-3-oxy-?-brompyridin an.

2. Brom-dioxy-pyridin setzt sich mit zwei Mol Anilin unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Wasser um. In analoger Weise reagiert auch der eben erwähnte Methylkörper. Aus dem Umsetzungsprodukt läßt sich mit Säure ein Mol Anilin abhydrolisieren, woraus (richtig) geschlossen wird, daß einer der beiden Anilinreste in o- oder p-Stellung zum Pyridinstickstoff stehen müsse. Dagegen hat sich Wengs weiterer Schluß, daß es die 3-Hydroxylgruppe des Brom-dioxy-pyridins sei, die mit

17) Diss. S. 42.
18) Diss. S. 19.

Anilin reagiert, als unsicher erwiesen. Damit wird aber zugleich die ganze Weng'sche Deduktion unsicher. Es hat sich inzwischen herausgestellt, daß das Weng'sche Methylierungsprodukt des Dioxy-pyridins doch die N-Methyl-verbindung ist. 2-Methoxy-3-oxy-pyridin ist inzwischen von Binz[19]) auf einem Wege hergestellt worden, der an der Konstitution keine Zweifel übrig läßt. Der Binz'sche Methylkörper ist mit dem von Weng erhaltenen nicht identisch. Es bleibt somit für die Weng'sche Verbindung nur noch die Formel XVIII übrig:

XVIII.



Zu allem Ueberfluß habe ich mich davon überzeugt, daß

1. sich das Weng'sche Methylierungsprodukt des Dioxy-pyridins und ebenso das Monomethylderivat des Brom-dioxy-pyridins durch Erhitzen mit 40 %iger Bromwasserstoffsäure nicht entmethylieren läßt.

2. das von Weng durch weitere Methylierung mit Diazomethan erhaltene als 2,3-Dimethoxy-?-brom-pyridin beschriebene Produkt nur eine Methoxylgruppe enthält.

Es ist demnach nicht die 3-Hydroxylgruppe, sondern das Pyridon-sauerstoffatom, das sich mit Anilin unter Wasserbildung umsetzt. Nun kann aber auch nicht mehr mit Sicherheit der Schluß gezogen werden, daß der gegen Brom ausgetauschte Anilinrest sich in o- oder p-Stellung zum Pyridin-stickstoff befinde.

Meinen verschiedenen Versuchen, durch Auswechselung des Broms gegen andere Gruppen den Weg zu einer bekannten Verbindung zu finden, war leider ebensowenig Erfolg beschieden, wie den gleichgerichteten Bemühungen Wengs. Entweder es trat gar kein Umsatz ein, oder erst unter Bedingungen, bei denen die Umsetzungsprodukte so stark litten, daß nichts Definierbares zu fassen war.

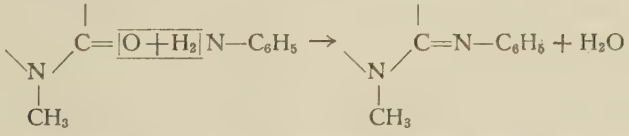
Ich habe daraufhin den Weg der Synthese zu beschreiten versucht. Von den drei für das Weng'sche Brom-dioxy-pyridin in

19) O. v. Schickh, A. Binz, A. Schulz B. 69, 2593 [1936].

Betracht kommenden Formeln scheint mir diejenige des 5-Brom-2,3-dioxy-pyridin (XVI) aus folgenden Gründen die größte Wahrscheinlichkeit zu haben.

Es konnte festgestellt werden, daß sich unser Brom-dioxy-pyridin auch durch Bromieren von 2,3-Dioxy-pyridin in Eisessiglösung gewinnen läßt. Nach den von Binz[19]) gemachten Erfahrungen wird 2-Amino-pyridin in 5- (und 3-) Stellung, 3-Amino-pyridin in 6- (und 4-) Stellung substituiert. Man wird annehmen dürfen, daß die Hydroxylgruppe in gleicher Weise dirigierend wirkt wie die Aminogruppe. Da sich aber bei unserem Dioxy-pyridin sowohl in der 2- wie in der 3-Stellung eine Hydroxylgruppe befindet, lassen sich auf Grund der beobachteten Substitutionsregeln allein keine Voraussagen darüber machen, welche Stelle das Brom aufsucht. Indes sprechen die Untersuchungsergebnisse von Weng im Zusammenhang mit eigenen Beobachtungen dafür, daß die 2-Hydroxylgruppe den Ausschlag gibt und das Brom somit in die 5-Stellung geht.

Wie oben schon erwähnt, setzt sich 1-Methyl-3-oxy-?-brom-2-pyridon (von Weng für 2-Methoxy-3-oxy-?-brom-pyridin angesprochen) mit zwei Mol Anilin unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Wasser um. Aus dem dabei resultierenden Produkt läßt sich durch verdünnte Säure unter Wasseraufnahme wieder ein Mol Anilin abspalten. Die leichte Abspaltbarkeit des einen Anilinrestes weist darauf hin, daß er in Anilform gebunden ist. Zu diesem Schluß ist ja auch schon Weng gekommen. Ein Anil kann aber beim 1-Methyl-3-oxy-?-brom-2-pyridon nur durch Umsatz des Pyridon-sauerstoffes mit Anilin gebildet werden:



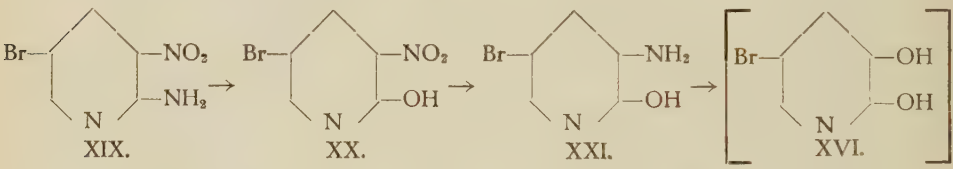
Die erwartete analoge Umsetzung des nicht bromierten 1-Methyl-3-oxy-2-pyridons mit Anilin war zu meiner Ueberraschung ebensowenig zu erreichen, wie die des 2,3-Dioxy-pyridins[20]) und zwar auch nicht bei Anwesenheit von bromwasserstoffsaurem Anilin. Der Pyridon-sauerstoff erhält also erst durch

20) F. Weng, Diss. S. 17.

die Einführung des Broms in die Molekel die Fähigkeit zur leichten Anilbildung.

Da eine derartige gegenseitige Beeinflussung von Substituenten in der Benzolreihe in der Regel nur zu beobachten ist, wenn die Substituenten zueinander in o- oder p-Stellung stehen, so glaube ich guten Grund zu der Annahme zu haben, daß auch in unserem Falle das Brom — da die o-Stellung nicht in Betracht kommt — in p-Stellung zum Pyridon-sauerstoff, d. i. in 5-Stellung, steht.

Bei der beabsichtigten Synthese des 2,3-Dioxy-5-brom-pyridins (XVI) ging ich von dem von Tschitschibabin[21]) aus 2-Amino-pyridin hergestellten 2-Amino-3-nitro-5-brom-pyridin (XIX) aus. Es wurde zunächst die Aminogruppe durch Hydroxyl (XX) ersetzt, dann die Nitrogruppe reduziert. Aus dem 2-Oxy-3-amino-5-brom-pyridin (XXI) sollte hierauf durch Diazotieren und Verkochen des Diazoniumsalzes mit Wasser 2,3-Dioxy-5-brom-pyridin (XVI) gewonnen werden:



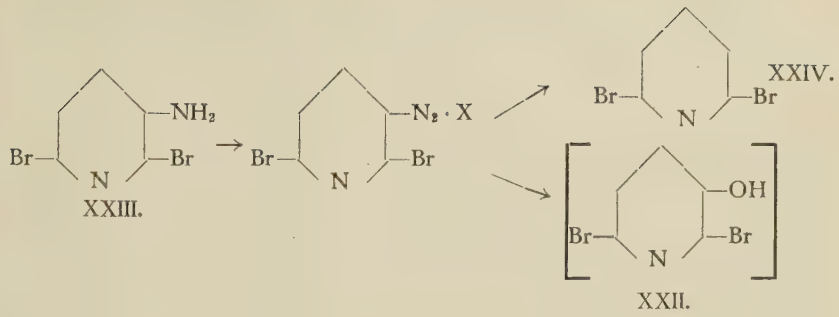
XIX. XX. XXI. XVI.

Bei diesem letzten Schritt scheiterte aber die Synthese an der Unmöglichkeit, das Diazoniumsalz in der gewünschten Weise umzuwandeln.

Anmerkung: 3-Amino-pyridin läßt sich durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumsulfatlösung in „quantitativer Weise" zu Oxy-pyridin umsetzen[22]). Dagegen gelang mir wiederum nicht die analoge Gewinnung von 2,6-Dibrom-3-oxy-pyridin (XXII) aus 2,6-Dibrom-3-amino-pyridin (XXIII), obwohl das nach der Methode von Knoevenagel unter Verwendung von absolutem Alkohol als Lösungsmittel hergestellte kristallisierte Diazoniumsulfat beim Verkochen mit Alkohol unter Zusatz von Naturkupfer C recht glatt 2,6-Dibrom-pyridin (XXIV) lieferte:

21) A. E. Tschitschibabin, W. S. Tjashelowa, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50, 492 [1918].

22) Pollack M. 16, 58 [1895].



Versuchsteil.

Einwirkung von Brom auf 5-Methyl-furfurol in wäßriger Lösung.

22 gr frisch destilliertes 5-Methyl-furfurol wurden zusammen mit 39,7 g Kaliumbromid und 11,1 g Kaliumbromat in 720 ccm Wasser gelöst. Unter Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung und lebhaftem Turbinieren ließ ich etwa 110 ccm 2 n-Schwefelsäure zutropfen. Die anfangs schwach gelbliche Lösung wurde dabei farblos. Sogleich nach beendetem Eintragen der Schwefelsäure wurde mit Kochsalz gesättigt und etwa 10mal mit Aether ausgeschüttelt. Den Rückstand der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung unterwarf ich der fraktionierten Vakuumdestillation:

1. Fraktion: Etwa 1,5 g K. P. ca. 24°, (14 mm):

Ameisensäure. Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck etwa 100°. Beim Vermischen mit konzentrierter Schwefelsäure entwickelte sich Kohlenoxyd. Die Substanz war in Wasser mit saurer Reaktion löslich. Die wäßrige Lösung ergab mit Bleiessig ein schwerlösliches, in Nadeln kristallisierendes Bleisalz und mit Quecksilberoxyd bei schwachem Erwärmen unter Kohlendioxydentwicklung ein weißes, schwerlösliches Mercurosalz, das bei weiterem Erwärmen zu metallischem Quecksilber reduziert wurde.

2. Fraktion: 6—7 g K. P. 58—65°, (14 mm): Die Fraktion erstarrte in der mit Eiswasser gekühlten Vorlage fast völlig kristallinisch. Nach dem Absaugen von dem anhaftenden Oel 4—5 g, F. P. 18,5—19°: α-Angelicalacton.

3. Fraktion: 7—8 g K. P. 65—78°, (14 mm): War nicht

zum Kristallisieren zu bringen und stellte sich als ein Gemisch von α-Angelicalacton und unverändertem 5-Methyl-furfurol heraus.

Destillationsrückstand: 4—5 g: Nach dem Erkalten mit farblosen Kristallen durchsetzt, die sich als Acetyl-acrylsäure erwiesen. Zu ihrer Isolierung wurde die ätherische Lösung des Destillationsrückstandes mehrmals mit 2 n-Sodalösung ausgeschüttelt, der alkalische Auszug mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Beim Abdestillieren des Aethers hinterblieben 1,2 g schwach gelb gefärbte Kristalle, die sich durch Umkristallisieren aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle völlig entfärben ließen und dann den Schmelzpunkt 122—123° aufwiesen. Zum Vergleich wurde Acetyl-acrylsäure aus Methyl-brenzschleimsäure nach den Angaben von Hill[23]) hergestellt. Die Mischprobe ergab Identität.

α-Angelicalacton (Lacton der γ-Oxy-$\triangle^{\beta,\gamma}$-pentensäure VI) und Derivate.

Zur Reinigung ließ ich die Substanz aus der konzentrierten methylalkoholischen Lösung ausfrieren. Sie verflüchtigt sich leicht beim Liegen an der Luft und ist auch im zugeschmolzenen Rohr nur kurze Zeit haltbar.

0.1110 g Sbst.: 0.2491 g CO_2, 0.0612 g H_2O.
$C_5H_6O_6$ Ber. C 61,01 H 6,16
Gef. C 61,19 H 6,17

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf α-Angelicalacton führt zum γ-Phenylhydrazono-valeriansäure-phenylhydrazid (VII).

Man versetzt eine Lösung von 4,1 g α-Angelicalacton in 15 ccm 96 %igem Alkohol mit 8,2 g Phenylhydrazin und 6 ccm Eisessig. Die Mischung erwärmt sich stark und färbt sich rotbraun. Alsbald tritt eine reichliche Abscheidung von farblosen Kristallen ein. Ausbeute 10,5 g, F. P. 192°. Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Zum Umkristallisieren bedient man sich des Dioxans, wobei längeres Erhitzen zu vermeiden ist (siehe unten).

23) H. B. Hill, W. S. Hendrixson, B. 23, 452 [1890].

0.1408 g Sbst.: 0.3554 g CO_2, 0,0922 g H_2O.
0.2239 g Sbst.: 35.5 ccm N (20.5°, 737 mm).

$C_{17}H_{20}ON_4$ Ber. C 68.86 H 7.30 N 18.92
Gef. C 68.84 H 7.33 N 18.88.

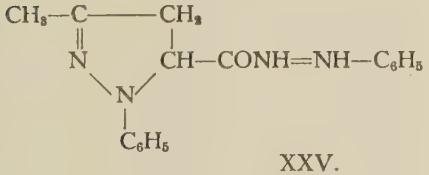
Bei längerem Erhitzen in Dioxan erleidet die Verbindung eine Zersetzung, die teils in einer Wasserstoff-, teils in einer Ammoniakabspaltung besteht. Die Entwicklung von Ammoniak bemerkt man auch beim Erhitzen der Substanz über den Schmelzpunkt. Das Produkt der Wasserstoffabspaltung konnte auf folende Weise isoliert werden:

Eine Lösung von 2 g Sbst. in 50 ccm Dioxan wurde 8 Stunden im Sieden erhalten, wobei sie sich rötlichbraun färbt. Nachdem dann der größte Teil des Dioxans im Vakuum abdestilliert worden war, kristallisierten beim Erkalten des Rückstandes 0,5 g unverändertes Ausgangsmaterial wieder aus. Die Mutterlauge wird bis zur Sirupdicke konzentriert, dann mit wenig Methanol-Benzinmischung versetzt und längere Zeit in Eis gestellt. Es ergaben sich 0,5 g hellgelbe Kristalle, die nach dem Umlösen aus einer Mischung von 1 Teil Benzol und 2 Teilen Benzin den Schmelzpunkt 142° aufwiesen.

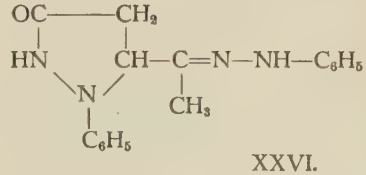
37.70 mg Sbst.: 95.98 mg CO_2, 20.84 mg H_2O. — 51.79 mg Sbst.: 132.13 mg CO_2, 28.78 mg H_2O. — 4.675 mg Sbst.: 0.815 ccm N (26.5°, 734 mm). — 4.920 mg Sbst.: 0.865 ccm N (28°, 734 mm).

$C_{17}H_{18}ON_4$ Ber. C 69.34 H 6.17 N 19.05.
Gef. C 69.43 H 6.18 N 18.80.
C 69.58 H 6.22 N 18.87.

Auf die weitere Untersuchung der Substanz wurde verzichtet. Es ist zu vermuten, daß die Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen, auf die aus der Analyse geschlossen werden muß, zu einem Pyrazolin (XXV)- oder Pyrazolidon-Ringschluß (XXVI) führt:



XXV.



XXVI.

Ich möchte die Formel XXV als die wahrscheinlichere betrachten, weil bei dem gleich zu besprechenden 5-Methyl-furfurylidenderivat des Phenylhydrazono-valeriansäure-phenylhydrazids, wo die Bildung des Pyrazolinringes nicht möglich ist, eine Wasserstoffabspaltung bei analoger Behandlung nicht eintritt.

(5-Methyl-furfuryliden)-angelicalacton (VIII).

Man vermischt 7,5 g α-Angelicalaction mit 8,6 g 5-Methyl-furfurol und läßt dazu unter Eiskühlung und lebhaftem Schütteln 50 ccm 2 n-Natronlauge tropfen. Unter starker Erwärmung der Mischung bilden sich gelbe Kristalle (10,5 g), die nach dem Umkristallisieren aus 50 %igem Methylalkohol bei 112—113° schmelzen. In den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Substanz leicht, etwas schwerer in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Benzin löslich.

0.1294 g Sbst.: 0.3290 g CO_2, 0.0649 g H_2O.
$C_{11}H_{10}O_3$ Ber. C 69.44 H 5.30.
Gef. C 69.34 H 5.60.

der Fraktion 3 mit Natronlauge oder Ammoniak in wechselnden Mengen erhalten. In beiden Fällen ist in der wäßrig-alka- Ammoniak erhalten. In beiden Fällen ist in der wäßrig-alkalischen Lösung noch mehr oder weniger einer Säure vorhanden, die durch Ansäuern und Ausäthern gewonnen wurde. Der Rückstand der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung ist leicht durch Reiben mit einem Glasstab zum Kristallisieren zu bringen. Die Kristalle werden mit wenig eisgekühltem Aether gewaschen. Sie schmelzen nach dem Umlösen aus Benzol bei 167—168°.

Der folgende Versuch zeigt, daß diese Säure sich durch Einwirkung von Alkalilauge in der Wärme auf das (5-Methyl-furfuryliden)-angelicalacton unter Aufspaltung des Lactonringes bildet:

5 g (Methyl-furfuryliden)-angelicalacton wurden mit 200 ccm 2 n-Natronlauge etwa 15 Minuten lang gekocht, wobei fast alle Substanz in Lösung ging. Die noch heiße, nötigenfalls filtrierte Lösung wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Beim Erkalten schieden sich 5 g schwach gelblich gefärbte Nadeln

ab, die durch Umlösen aus Benzol vollständig farblos erhalten werden konnten und bei 167—168° schmolzen. Benzin löst die Substanz wesentlich schwerer als Benzol, die übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmittel lösen sehr leicht.

0.1391 g Sbst.: 0.3220 g CO_2, 0.0745 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O_4$ Ber. C 63.43 H 5.81.
Gef. C 63.13 H 5.99.

Die Verbindung ist somit als α-(5-Methyl-furfuryliden)-lävulinsäure (IX) anzusprechen.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf (5-Methyl-furfuryliden)-angelicalacton führt zum α-(5-Methyl-furfuryliden)-γ-phenylhydrazono-valeriansäure-phenylhydrazid (Phenylhydrazon des α-(5-Methyl-furfuryliden)-lävulinsäure-phenylhydrazids) [24]).

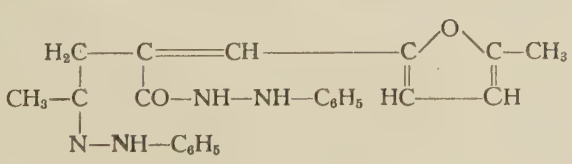
1 g Furfuryliden-angelicalacton wurde in wenig warmem Alkohol gelöst und mit einer Mischung von 6 g Phenylhydrazin und 5 ccm Eisessig versetzt. Aus der tief rot sich färbenden Lösung kristallisieren nach einiger Zeit gelbe Nadeln (1 g) vom Schmelzpunkt 217° aus. Zur Reinigung wurde zunächst in wenig Pyridin warm gelöst und dann mit so viel warmem Wasser versetzt, daß keine bleibende Trübung entstand. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Kristalle wiesen nun den Schmelzpunkt 220 bis 221° auf. Durch mehrmaliges weiteres Umlösen aus Benzol konnte der Schmelzpunkt auf 225—226° erhöht werden.

0.1224 g Sbst.: 0.3202 g CO_2, 0.0683 g H_2O. — 4.697 mg Sbst.: 0.6174 ccm N (22°, 729 mm).

$C_{23}H_{24}O_2N_4$ Ber. C 71.09 H 6.23 N 14.43.
Gef. C 71.35 H 6.23 N 14.59.

Beim Umkristallisieren aus Benzol ist möglichst kurz zu erwärmen und die Lösung sofort wieder abzukühlen. Die schlechten Ausbeuten, die ursprünglich das Umlösen bei Außerachtlassen dieser Vorsichtsmaßnahmen ergab, waren die Veranlassung dafür, die Substanz (3 g) längere Zeit mit Benzol zu erhitzen. Beim Erkalten kristallisierten 0,3 g Ausgangsmaterial (F. P. 223°) aus.

24)



In der stark konzentrierten Mutterlauge stellte sich dann eine weitere Kristallisation (2 g) ein, die aus intensiver gelb gefärbten Kristallen vom Schmelzpunkt 141—142° bestand. Diese Kristallisation unterschied sich auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen sehr wesentlich von dem Ausgangsmaterial. Zur Reinigung wurde sie aus 50 %igem Methanol umgelöst (1.9 g) F. P. 159—160°. Ueber 160° ließ sich der Schmelzpunkt durch weiteres Umlösen nicht erhöhen. Wie die nachstehende Analyse zeigt, ist beim Erhitzen mit Benzol eine Isomerisierung [25]) erfolgt.

0.1807 g Sbst.: 0.4691 g CO_2, 0.1009 g H_2O. — 4.263 mg Sbst.: 0.570 ccm N (25°, 730 mm).

$C_{23}H_{24}O_2N_4$ Ber. C 71.09 H 6.23 N 14.43.
Gef. C 70.80 H 6.25 N 14.73.

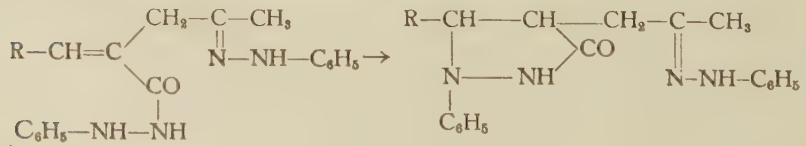
1-Anilido-3-oxy-6-methyl-2-pyridon (XIII).

22 g 5-Methylfurfurol wurden durch Turbinieren in 500 ccm Wasser verteilt und dann mit so viel gesättigtem Bromwasser versetzt, bis die Mischung eben eine gelbliche Farbe zeigte. Dann fügte ich 11 g Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure gelöst hinzu. Die dadurch erzeugte Fällung läßt sich nach einigem Stehen gut absaugen (15 g). Sie wurde zunächst mit verdünnter Essigsäure und dann mit verdünnter Kalilauge ausgezogen, wobei nur 2 g Material ungelöst zurückblieben, die verworfen wurden. Aus dem alkalischen Auszug wurden durch verdünnte Schwefelsäure 8 g Substanz abgeschieden. Durch Umkristallisieren aus Methanol konnte die Verbindung in fast farblosen Nadeln erhalten werden. F. P. 186°. Die wäßrige Lösung — in Wasser ist die Substanz sehr schwer löslich — wird wie die des 1-Anilido-3-oxy-2-pyridons durch einen Tropfen Eisenchloridlösung tief blau gefärbt.

27.26 mg Sbst.: 66.41 mg CO_2, 13.45 mg H_2O. — 4.930 mg Sbst.: 0.5709 ccm N (21°, 736 mm).

$C_{12}H_{12}O_2N_2$ Ber. C 66.64 H 5.60 N 12.96.
Gef. C 66.44 H 5.52 N 13.02.

25) Man könnte u. a. an folgende Umlagerung denken.



Base $C_{17}H_{14}N_4$ aus Furfurol, Bromwasser und Phenylhydrazin.

Von früheren Darstellungen stand mir eine reichliche Menge des in schönen roten Nadeln kristallisierten Hydrobromids zur Verfügung, das den Schmelzpunkt 210° besaß. Es erwies sich aber als noch unrein. Durch die im folgenden beschriebenen Reinigungsoperationen konnte der Schmelzpunkt auf 224° erhöht werden:

Je 5 g Substanz wurden in 200 ccm 30 %igem Aethylalkohol oder 30 %iger Essigsäure heiß gelöst. Nach kurzem Stehen der klaren Lösung schieden sich amorphe graue Flocken ab, von denen abfiltriert wurde. Beim Erkalten kristallisierten aus der Essigsäure wie aus dem Alkohol etwa 3,5 g Salz aus. Die amorphen Flocken, die auch diese Kristallisationen noch durchsetzten, wurden durch Schlämmen mit Wasser möglichst entfernt. Den Rest kristallisierte ich mehrmals aus den angegebenen Lösungsmitteln um. Die aus Essigsäure erhaltenen Kristalle waren derber ausgebildet und zeichneten sich durch einen stahlblauen Glanz aus. Eine Verbrennung bestätigte die von Teller aufgestellte empirische Formel.

27.71 mg Sbst.: 58.15 mg CO_2, 10.71 mg H_2O. — 4.810 mg Sbst.: 10.110 mg CO_2, 1.840 mg H_2O.

$C_{17}H_{15}N_4Br$	Ber.	C 57.46	H 4.23.
	Gef.	C 57.23	H 4.32.
		C 57.32	H 4.28.

Verbindung des Chlorhydrates mit Zinnchlorür: 5,3 g kristallisiertes Hydrobromid werden in einer Mischung von 160 ccm Methanol und 40 ccm konzentrierter Salzsäure heiß gelöst. Zu der filtrierten heißen Lösung läßt man unter Rühren in dünnem Strahl eine Lösung von 3,4 g Zinnchlorür in 45 ccm Methanol und 5 ccm konzentrierter Salzsäure fließen. Dadurch wird sofort eine reichliche Ausscheidung von orangefarbenen Kristallen veranlaßt, die abgesaugt, gut mit Methanol gewaschen und im Trockenschrank bei 100° getrocknet werden. Ausbeute 6,4 g. Ihr Schmelzpunkt liegt bei etwa 245°, ist aber von der Art des Erhitzens abhängig.

Gewinnung und Reinigung der freien Base: Man

löst 6 g der Zinnchlorürdoppelverbindung heiß in 1½ Liter Wasser, wobei Hydrolyse eintritt, filtriert von dem ausgeschiedenen basischen Zinnsalz ab, versetzt das tiefrote, zinnfreie Filtrat nach dem Erkalten mit Ammoniak im Ueberschuß und saugt die dadurch ausgefällte amorphe Base nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln ab. Das im Vakuumexsikkator getrocknete Material (3,5 g) verreibt man sodann mit wenig (5 ccm) Aceton, wobei die Substanz zunächst fast vollständig in Lösung geht, um sich alsbald wieder in kristallisiertem Zustand (2,5 g) auszuscheiden. Einmal kristallinisch erhalten, erweist sie sich in Aceton und den sonstigen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Wesentlich haltbarer wird sie dadurch, daß man sie nochmals aus Benzol umlöst, wobei ½ Mol Kristallbenzol aufgenommen wird. F. P. 160° (Walz[26]) gibt für die aus Aether kristallisierte Base den Schmelzpunkt 158° (Zers.) an).

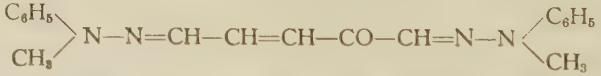
37.17 mg Sbst.: 104.48 mg CO_2, 18.38 mg H_2O. — 26.84 mg Sbst.: 75.55 mg CO_2, 13.52 mg H_2O. — 4.647 mg Sbst.: 0.723 ccm N (19.5°, 734 mm).

$C_{17}H_{14}N_4 + ½\,C_6H_6$ Ber. C 76.64 H 5.47 N 17.89.
Gef. C 76.66 H 5.53 N 17.54.
C 76.77 H 5.64.

Versuche, durch Reduktion der Base mit Natrium und Alkohol oder durch katalytische Hydrierung mit Platinoxyd in Eisessig einen Einblick in die Konstitution zu erhalten, scheiterten an den unerfreulichen Eigenschaften der Reaktionsprodukte.

1,5-Di-(methylphenylhydrazono)-4-keto-△2,3-penten (?).

1,5-Di-(methylphenylhydrazon) des 4-Keto-△2, 3-penten-1.5-dials (XII).



Die Darstellung erfolgte nach den Angaben von Teller[27]). Das vom 1-Methylanilido-3-oxy-2-pyridon durch Ausziehen mit Kalilauge befreite und im Schwefelsäureexsikkator getrocknete

26) Diss. S. 34.
27) Diss. S. 49—51.

Rohprodukt wurde mit wenig Aceton verrührt, wobei die Substanz fast völlig in Lösung ging, um alsbald wieder in hellgelben Kristallen zu erscheinen. Um die Ausbeute zu verbessern, wurde der Kristallbrei vor dem Absaugen in Eis-kochsalzmischung eingestellt. Zur weiteren Reinigung kristallisierte ich einen Teil zunächst aus Alkohol (auf je 1 g Substanz 80 ccm) um. Das erhaltene zitronenfarbene Kristallpulver wurde weiterhin aus Essigsäureanhydrid (3 g Substanz auf 10 ccm) unter Zusatz von Tierkohle umgelöst, wobei die Beobachtung gemacht wurde, daß nach dem Absaugen der zunächst ausgeschiedenen derben Kristalle vom Schmelzpunkt 169° eine zweite Kristallisation einsetzte, bestehend aus feinen büschelig angeordneten Prismen, die bei 130° schmolzen. Die Mengen der beiden Kristallfraktionen standen im Verhältnis von etwa 1,7 : 1. Nach nochmaligem Umlösen aus Alkohol stellte die Kristallfraktion 1 bronzefarbene Kristalle vom Schmelzpunkt 170° dar. Die Substanz ist in Benzin, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff schwer, in Chloroform etwas leichter löslich.

25.69 mg Sbst.: 66.80 mg CO_2, 14.91 mg H_2O. — 24.69 mg Sbst.: 64.36 mg CO_2, 13.92 mg H_2O. — 4.555 mg Sbst.: 0.7152 ccm N (21°, 729 mm). — 5.047 mg Sbst.: 0.7918 ccm N (23°, 737 mm).

$C_{19}H_{20}ON_4$ Ber. C 71.20 H 6.30 N 17.50
Gef. C 70.92 H 6.49 N 17.49
C 71.09 H 6.30 N 17.54.

Die Kristallfraktion 2 wurde aus Methanol umgelöst, wobei vorsichtshalber eine zur völligen Lösung unzureichende Menge Lösungsmittel angewendet wurde (1,5 g Sbst.: 75 ccm). F. P. 131 bis 132°.

26.29 mg Sbst.: 68.79 mg CO_2, 14.95 mg H_2O.
4.835 mg. Sbst.: 0.7546 ccm N (20°, 728 mm).
$C_{19}H_{20}ON_4$ Ber. C 71.20 H 6.30 N 17.50.
Gef. C 71.36 H 6.36 N 17.42.

Die Analyse zeigt, daß die Kristallfraktionen 1 und 2 dieselbe Zusammensetzung haben. Eine Rückverwandlung des niedriger schmelzenden Produktes in den höher schmelzenden Körper durch Umkristallisieren unter Animpfen mit der höher schmelzenden Substanz war nicht möglich. Demnach scheint es sich hier nicht um enantiotrope Modifikationen zu handeln.

Bromierung von 2,3-Dioxy-pyridin.

Zu einer Lösung von 2,2 g Dioxy-pyridin in 100 ccm Eisessig fügt man bei Zimmertemperatur unter Umschütteln 3,2 g Brom in 20 ccm Eisessig gelöst hinzu. Das Brom wird sofort verbraucht. Hierauf wird der größte Teil des Eisessigs im Vakuum abdestilliert. Die sich beim Erkalten einstellende, sehr dunkel gefärbte Kristallisation wird durch Umlösen aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Ausbeute 1.5 g. F. P. 271°. Eine Mischprobe mit dem nach der Vorschrift von Weng hergestellten Brom-dioxy-pyridin ergab keine Depression des Schmelzpunktes.

2-Oxy-3-nitro-5-brom-pyridin (XX).

10 g 2-Amino-3-nitro-5-brom-pyridin[21]) wurden in 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und unter guter Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung mit einer bei −15° bereiteten Lösung von 3,65 g Natriumnitrit in 35 ccm konzentrierter Schwefelsäure diazotiert. Nach zweistündigem Stehen bei 0° verdünnte ich die Diazoniumsalzlösung durch Eingießen in ein Liter Wasser und erwärmte auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung. Aus der heiß filtrierten und mit konzentriertem Ammoniak schwach alkalisch gemachten Flüssigkeit schieden sich nach dem Konzentrieren 10 g Ammonsalz des Oxy-nitro-brom-pyridins aus. F. P. 215°.

44.00 mg Sbst.: 41.22 mg CO_2, 9.74 mg H_2O.

$C_5H_6O_3N_3Br$ Ber. C 25.42 H 2.56.
Gef. C 25.55 H 2.48.

Aus der heiß gesättigten Lösung des Salzes kristallisiert auf Zugabe von verdünnter Essigsäure beim Erkalten das freie Oxy-nitro-brom-pyridin in gelben Blättchen. Zur Reinigung kann es aus Alkohol umkristallisiert werden. In Benzinkohlenwasserstoffen ist die Substanz sehr schwer, in Benzolkohlenwasserstoffen schwer löslich. Leicht löst sie sich in der Wärme in Dioxan, Chloroform oder Essigester. Mit wäßrigen Mineralsäuren liefert sie keine Salze. F. P. 241°.

25.610 mg Sbst.: 25.67 mg CO_2, 3.19 mg H_2O.

$C_5H_3O_3N_2Br$ Ber. C 27.40 H 1.38.
Gef. C 27.34 H 1.38.

2-Oxy-3-amino-5-brom-pyridin (XXI).

10 g 2-Oxy-3-nitro-5-brom-pyridin wurden in kleinen Portionen unter Umschütteln in eine Lösung von 40 g Zinnchlorür in 60 ccm konzentrierter Salzsäure eingetragen. Die Substanz löste sich unter Entfärbung rasch auf. Nachdem alles in Lösung gegangen war, wurde mit Wasser stark verdünnt und mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Beim Einengen des Filtrats vom Schwefelzinn kristallisierte das Reduktionsprodukt in Form des Chlorhydrates fast quantitativ, aber noch etwas gefärbt aus. Reinigung durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle. Die freie Base wurde durch Eintragen der erforderlichen Menge Bicarbonat in die Lösung des Chlorhydrates erhalten. Ausbeute 6—7 g. Die Substanz löst sich leicht in warmem Eisessig, Essigester und Aceton, schwerer in Benzol, sehr schwer in Benzin. Zum Umkristallisieren diente Alkohol, der den Körper in der Wärme ziemlich leicht aufnimmt. F. P. 189°.

31.06 mg Sbst.: 36.42 mg CO_2, 7.63 mg H_2O.

$C_5H_5ON_2Br$ Ber. C 31.75 H 2.67.

Gef. C 31.98 H 2.75.

Lebenslauf

Ich, Walter Schneider, bin am 3. März 1909 in Dramburg als Sohn des Erbhofbauern Wilhelm Schneider und seiner Ehefrau Else geb. Mattke geboren. Von Ostern 1915 bis Ostern 1919 besuchte ich die Volksschule und von da ab das humanistische Gymnasium in Dramburg, wo ich Ostern 1928 die Reifeprüfung bestand. Seit dem 1. April des gleichen Jahres widmete ich mich dem Apothekerberuf und legte im Frühjahr 1930 die pharmazeutische Vorprüfung in Stettin ab. Im Sommer 1931 begann ich dann in Tübingen das Studium der Pharmazie, das ich im Frühjahr 1933 mit bestandenem Staatsexamen beschloß. Im Wintersemester 1933 bestand ich das erste und im Wintersemester 1934 das zweite Verbandsexamen. Seither arbeitete ich unter Leitung von Herrn Professor Dr. A. Kliegl an meiner Dissertation. Ab 1. Oktober 1933 bekleidete ich die Stellung eines Hilfs- bzw. außerordentlichen Assistenten am Chemischen Institut Tübingen.